

**МИНИСТРЕСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи  
УДК 666.942

**ЁКУБОВ УЛУГБЕК АДХАМОВИЧ**

**ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ СОДОВОГО ЗАВОДА В  
КАЧЕСТВЕ АКТИВНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ ПРИ  
ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Ташкент – 2011**

Диссертационная работа выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте

Научный руководитель доктор технических наук, профессор  
Атакузиев Темиржан Азим угли

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Касимова Сталя Салиховна

кандидат технических наук  
Степанова Тамара Алексеевна

Ведущая организация: Институт общей и неорганической  
Химии АН РУз

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 г. в «\_\_\_» часов на заседании  
разового специализированного совета Д 067.24.01 при Ташкентском химико-  
технологическом институте по адресу: 100007, Ташкент, Мирзо Улугбек  
кучаси, 41 уй. Тел.: (998-71) 244-79-18, факс: 244-79-17. Адрес электронной  
почты [TXTI\\_info@mail.ru](mailto:TXTI_info@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ташкентского  
химико-технологического института по адресу: 100011, г. Ташкент,  
ул. А. Навои, 32.

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах), заверенные гербовой  
печатью, просим направлять по адресу: 100011, Ташкент, Узбекистан,  
ул. А.Навои, Д 067.24.01.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
доктор технических наук, доцент

Х.Ч. Мирзакулов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В условиях перевода экономики на рыночный путь развития вопросы повышения эффективности использования материальных ресурсов в производстве строительных материалов и в строительной индустрии Республики Узбекистан, как указывал Президент нашей республики И.А. Каримов, приобретает решающее значение. Поэтому внедрение в производство прогрессивных безотходных и малоотходных технологических методов, обеспечивающих эффективное осуществление мероприятий по получению новых минеральных добавок, интенсифицирующих процесс гидратации и твердения портландцемента, улучшающих его строительно-технические свойства, а также охрану окружающей среды, является одной из важнейших задач.

В настоящее время в Узбекистане в качестве гидравлических добавок к портландцементом используются глиежи, запасы которых исчерпываются, электротермофосфорные шлаки, ввозимые из Джамбульской области Республики Казахстан, туффиты Карманинского месторождения Навоийской области. Портландцементы с добавками туффитов в количестве до 10 мас.% соответствуют всем требованиям ГОСТ 10178-85 на портландцементы с минеральными добавками марки 400. Электротермофосфорные шлаки завозятся не регулярно из-за высокой цены и больших транспортных расходов.

В этом плане совершенно неисследованными остаются новые виды твердых отходов Кунградского содового завода в качестве минеральных добавок и интенсификаторов твердения. Эти отходы совместно с дистеллерной жидкостью складированы в шламонакопителях, загрязняя окружающую среду и ухудшая проблему экологии в районах Приаралья.

В связи с этим, вопросы создания и разработки новых видов добавок из местного сырья и отходов производств, повышающих качество портландцемента и бетона на их основе, являются **актуальными**.

**Степень изученности проблемы.** Взаимодействие карбонатных соединений с минералами портландцементного клинкера исследовалось П.П. Будниковым, Ю.М. Буттом, В.В. Тимашевым, В.М. Колбасовым, Т.А. Атакузиным, Т.Ю. Любимовой, З.М. Ларионовой, И.И. Курбатовой, В. Дош, У. Людвиг, И. Ямбар, Е. Паста и др. В трудах отечественных и зарубежных авторов отмечается, что активная структурообразующая роль карбонатных солей, в первую очередь, определяется их химическим взаимодействием с алюминатами и алюмоферритами кальция с образованием гидрокарбоалюмината кальция ( $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot nH_2O$ ). При этом обращалось внимание на то, что основной фазой являются гексагональные кристаллогидраты, сосредоточенные на поверхности карбонатных частиц. Отмечалось также, что в присутствии карбонатов кальция увеличивается степень гидратации цементного камня в зависимости от их дозировки, что улучшает физико-механические свойства карбонатсодержащих цементных композитов.

Несмотря на многочисленность работ, посвященных взаимодействиям минералов цемента с карбонатными солями, недостаточно изучена роль карбонатных отходов содовых производств в присутствии примесей хлористого кальция и натрия, хотя большей частью интенсификация процесса твердения связана с этими соединениями.

Различие физико-механических свойств и химико-минералогического состава отходов содового производства, наличие в них хлористого кальция и натрия и других примесей сдерживает их широкое использование в цементной промышленности и требует дополнительных исследований.

**Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.** Диссертационная работа связана с проводимыми в ТХТИ научно-исследовательскими работами, выполняемыми в рамках ГНТП-9 по теме «Создание и внедрение коррозионностойких цементсодержащих материалов с использованием эффективных минеральных добавок и заполнителей» (2003-2005 годы) и по гранту ОТ-ФЗ-150 по теме «Создание физико-химических основ синтеза быстротвердеющих высокопрочных сульфоалюминатно-белито-ангидритовых клинкеров и прогрессивной технологии утилизации техногенных отходов Алмалык – Ангреновского рудного района» (2007-2011 годы).

**Цель исследования.** Разработка химико-технологических основ получения и изучение строительно-эксплуатационных свойств многокомпонентного портландцемента с использованием твердых отходов содового производства в качестве карбонатсодержащего наполнителя и интенсификатора твердения.

**Задачи исследования.** В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

- исследование влияния дистеллерной жидкости на свойства клинкерных минералов и портландцемента разного минералогического состава;
- изучение влияния количества добавок твердых отходов с разным содержанием хлористых солей кальция и натрия на механизм гидратации, структурообразования и твердения портландцемента;
- разработка оптимальных составов многокомпонентного портландцемента и изучение его физико-механических и строительно-эксплуатационных свойств;
- получение многокомпонентного цемента в производственных условиях, определение рациональной области и технико-экономической эффективности его применения в строительстве.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования являются твердые отходы содового производства, мелочь, полученная при грохочении дробленого известняка Джамансайского месторождения; карбонатно-магниевый отход промывки руды, содержащий хлористый натрий, вторичный карбонат кальция – отход гашения извести и портландцементы Ангреновского, Ахангаранского и Бекабадского цементных заводов.

**Предметом исследования** являлась разработка составов многокомпонентного портландцемента, содержащего твердые отходы

содового производства в качестве карбонатного наполнителя и интенсификатора твердения цемента.

**Методы исследований.** Для изучения физико-химических свойств твердых отходов содового производства и цементов, полученных с их добавкой, использовали стандартные химический, рентгенофазовый, петрографический и сканирующий электронно-микроскопические методы анализа.

Физико-механические испытания проводились в соответствии с ГОСТ 310.1-4, химический анализ – по ГОСТ 5382-91 «Методы химического анализа». Кроме того использовались цементные образцы с размерами 1,41x1,41x1,41, 4x4x4 и бетонные образцы с размером 10x10x10 см.

**Гипотеза исследования.** Введение твердых отходов содового производства, содержащих в своем составе карбонаты кальция и хлористые соли кальция и натрия в виде  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ , могут способствовать интенсификации процессов гидратации и структурообразования твердеющего цементного камня, обеспечивая набор высокой прочности многокомпонентного цемента.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- влияние концентрации дистеллерной жидкости на свойства отдельных клинкерных минералов и портландцемента различного минералогического состава;

- результаты исследования физико-химических особенностей процессов гидратации и твердения портландцементов разного минералогического состава при введении твердых отходов содового производства как мелкодисперсных наполнителей, содержащих хлористый кальций и натрий оптимальной концентрации;

- изучение влияния вышеуказанных отходов на процессы гидратации и структурообразования отдельных клинкерных минералов и портландцемента в зависимости от их содержания;

- результаты физико-химических, рентгенографических, термических, петрографических, сканирующей электронно-микроскопических исследований и установление корреляционной зависимости «состав-структура-свойства» при твердении многокомпонентных цементов с введением отходов содового производства;

- обоснование возможности ввода в портландцемент, не ухудшая его качества, повышенных дозировок твердых отходов содового производства с оптимальной концентрацией хлористых соединений кальция и натрия;

- закономерности формирования новых карбоалюминатных, карбоферритных и гидросиликатных фаз с более стабильными морфологическими характеристиками в присутствии хлористых соединений кальция и натрия;

- создание основ энерго- и ресурсосберегающей технологии получения многокомпонентных цементов и бетонных изделий на их основе, содержащих гидросиликаты низкоосновной формы, карбоалюминаты стабильной гексагональной формы и алюмокарбоферриты кальция;

- результаты лабораторных и опытно промышленных испытаний, позволяющие научно обосновать полную утилизацию твердых отходов содового производства в качестве тонкоизмельченного наполнителя и инициатора твердения портландцемента и, таким образом, повысить качество получаемых цементов с одновременным положительным решением экологических проблем окружающей среды в районе г. Кунграда.

**Научная новизна.** Выявлены закономерности интенсивного прохождения процесса твердения и набора прочности, как отдельных клинкерных минералов портландцементного клинкера, так и портландцементов разного минералогического состава в присутствии дистеллерной жидкости – отхода содового производства, особенности формирования фазового состава новообразований и микроструктуры при твердении. Отмечено, что введение дистеллерной жидкости создает определенный резерв, стимулирующий образование  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ , карбоалюминатов, карбоферритов, хлоралюминатов, гидрооксихлоридов на начальной стадии, и гидросиликатов кальция низкой основности в более поздние сроки твердения портландцемента.

Установлена последовательность образования новых гидратных продуктов, процессов гидратации и структурообразования многокомпонентного портландцемента при введении в его состав твердых отходов содового производства в качестве карбонат- и хлорсодержащего минерального наполнителя в зависимости от образования гидратных фаз, вида и содержания хлорсодержащих компонентов в составе цемента. Показано, что хлорсодержащие добавки усиливают гидратацию силикатов кальция и стабилизируют гексагональную форму гидроалюминатов и карбоферритов кальция.

Установлено влияние добавок карбонат- и хлорсодержащих отходов содового производства на фазовый состав и формирование структуры цементного камня, повышающих конструктивно-эксплуатационные свойства многокомпонентных цементов и изделий на его основе.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Научная значимость результатов исследований заключается в том, что теоретические и экспериментальные данные, полученные при разработке новых составов многокомпонентных цементов на основе карбонат- и хлорсодержащих твердых отходов содового производства, технологии их производства, а также выявленные закономерности физико-химических процессов, происходящих при их гидратации, твердении, установленная корреляционная зависимость «состав-структура-свойства», влияющая на формирование высокопрочного, быстротвердеющего, сульфатостойкого многокомпонентного цемента, являются новыми и вносят определенный вклад в развитие науки о химии и технологии многокомпонентных цементов, обогащают ее новыми данными фундаментального и прикладного характера.

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что впервые в Узбекистане и в мире установлена возможность масштабной утилизации твердых и жидких отходов содового производства путем их

введения в портландцемент в качестве тонкомолотого минерального наполнителя и интенсификатора твердения с получением эффективных, высокопрочных, быстротвердеющих, сульфатостойких цементов, превосходящих по строительно-эксплуатационным показателям как традиционный, так и сульфатостойкий портландцемент.

При замене до 20% портландцементного клинкера на твердые отходы содового производства в качестве минеральной добавки, себестоимость которых ниже традиционных гидравлических добавок, себестоимость многокомпонентного портландцемента, по ценам на 2011 год, снизится на 17826,33 сум/т, повысится производительность цементных мельниц. При выпуске 1 млн. т/год нового вида цемента марки М500 ожидаемый экономический эффект составит 33 млрд. 474 млн. сум.

Использование разработанного высокопрочного, сульфатостойкого цемента взамен выпускаемого в настоящее время портландцемента марки М400 при производстве бетонных и железобетонных изделий позволит сократить его расход на 1 м<sup>3</sup> бетона, повысить срок службы изделий за счет повышения их морозо- и сульфатостойкости.

За счет масштабной и комплексной утилизации твердых отходов и частично дистеллерной жидкости заводов содового производства улучшится экологическая безопасность республики.

#### **Реализация результатов.**

Разработанные оптимальные составы добавок на основе твердых отходов Кунградского содового завода апробированы в производственных условиях на действующем АО «Ангренский цементный комбинат», где было выпущено 100 т портландцемента на основе Ангренского портландцементного клинкера и твердого отхода содового завода. Новый вид портландцемента использован на ООО «Бетон инвест» в городе Алмалыке Ташкентской области. Испытания показали, что полученный цемент отвечает требованиям марки М500. Изготовленные из него бетонные изделия (плита ограждения ПО, лоток кюветный ЛК и фундаментные блоки ФБС 24.4.6) отвечают требованиям марки М300.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на:

- Международной научной конференции «Инновация 2009» (ТашГТУ, Ташкент, 2009 г.); Республиканской научно-технической конференции «Технологии переработки местного сырья и продуктов» (ТашХТИ, Ташкент, 2009 г.); Республиканской научно-практической конференции «Кимёнинг долзарб муаммолари» (СамГУ, Самарканд, 2009 г.); Международной восемнадцатой научно-технической конференции «Системы безопасности» (Академия ГПС МЧС России, Москва, 2009 г.); Республиканской научно-технической конференции «Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение» (ГУП «Фан ва тараққиёт» ТашГТУ, Ташкент, 2010 г.); Международной конференции «Современные техника и технологии горнометаллургической отрасли и пути их развития» (Навоийский ГГИ, Навои, 2010 г.);

Республиканской научно-технической конференции «Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой и пищевой промышленности» (ТХТИ, Ташкент, 2010 г.); Республиканской научно-технической конференции молодых ученых «Гармонично развитое поколение – движущая сила науки» (Ташкент, 2010 г.); Международной научно-технической конференции «Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья» (Ташкент, 2011 г.), а также на научном семинаре при специализированном совете Д.067.24.01.

**Опубликованность результатов.** По материалам диссертационной работы опубликовано 6 научных статей и 17 тезисов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованной литературы из 151 наименований и приложений, изложена на 176 страницах компьютерного текста, содержит 33 таблицы и 36 рисунков.

*Автор выражает свою искреннюю благодарность и признательность доктору технических наук **Талипову Нигматулла Хамидовичу** за ценные советы и научную консультацию в выполнении данной диссертационной работы.*

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность темы, определены цель и задачи проводимых исследований, отмечена научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** приведен обзор научно-технической литературы в области научных исследований, проводимых различными авторами при разработке составов и технологии изготовления многокомпонентных цементов и бетонов на основе отходов производств, проведен критический анализ исследуемой проблемы.

На основе анализа литературных данных установлено, что комплексные исследования отходов производства соды, состоящих, в основном, из карбонатно-хлоридных композиций, проводились недостаточно.

Эти исследования, в основном, проводились с чистыми препаратами кристаллогидратных соединений с индивидуальными клинкерными минералами и при большом избытке воды. Одновременно большое внимание уделялось исследованиям кинетики образования и стабильности этих соединений непосредственно в твердеющем цементном камне и бетоне, а также влиянию их на строительно-технические свойства растворов и бетонов: структуру, прочность, долговечность и др.

Известно положительное влияние карбонатных пород на процессы гидратации алюмосодержащих фаз портландцемента за счёт кристаллизации гидрокарбоалюмината кальция и формирование более плотной структуры цементного камня.

Введение в цементное тесто хлорсодержащих добавок способствует изменению условий кристаллизации гидратных фаз цементного камня,

увеличивая за счёт повышения ионной силы раствора степень пресыщения жидкой фазы по отношению к продуктам гидратации.

Поэтому значительный интерес представляют исследования по использованию в качестве интенсификатора твердения хлорсодержащего твердого карбонатного отхода производства соды. Эти отходы, кроме хлорида кальция и натрия, содержат значительное количество вторичного карбоната кальция, карбонатно-магниевого отхода после промывки руды, содержащей NaCl, а также известняковую мелочь, оставшуюся после грохочения дробленной известняковой руды. В этих отходах одновременно содержатся интенсификаторы твердения - хлориды кальция и натрия.

Таким образом, анализ литературных источников показывает, что исследование эффективности комплексного применения многотоннажных отходов производства соды в качестве интенсификатора твердения и компонента смешанных цементов представляет как научный, так и практический интерес.

**Во второй главе** приведены составы и характеристики исходных материалов, описаны методы исследования и основные приборы, применяемые при выполнении работы. Результаты химического анализа показали, что хлорсодержащие твердые отходы производства кальцинированной соды, в основном, представлены кальцитом, хлоридами кальция и натрия и незначительным количеством кварца. В них также присутствует значительное количество портландита.

**В третьей главе** приводятся результаты исследования физико-химических свойств отдельных клинкерных минералов, затворенных дистеллерной жидкостью.

При исследовании влияния дистеллерной жидкости использовались 1, 2, 3, 5% концентрации дистеллерной жидкости. Двухводный гипс измельчался и смешивался с измельченным  $C_3A$  до затворения водой.

Как показали результаты исследования, затворение чистых клинкерных минералов  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  дистеллерной жидкостью вызывает замедление сроков схватывания, причем, чем больше в дистеллерной жидкости содержится  $CaCl_2$  и NaCl, тем медленнее происходит схватывание этих соединений. При добавлении 1 и 2% дистеллерной жидкости к  $C_3A$  наблюдается также замедление схватывания, а добавки 3 и 5% дистеллерной жидкости вызывают ускорение сроков схватывания. Добавка 1% дистеллерной жидкости к  $C_4AF$  ускоряет схватывание, а добавка 3% – почти не влияет на сроки схватывания этого минерала.

При затворении клинкерных минералов портландцемента дистеллерной жидкостью обеспечивается наибольшая скорость гидратации  $C_3A$  и  $C_3S$ . Добавка небольшого количества до (20 мас.%)  $C_3A$  к  $C_3S$  ускоряет гидратацию последнего, а добавка 20 мас.%  $C_3S$  к  $C_3A$ , наоборот, замедляет гидратацию  $C_3A$  вследствие образования  $C_4AH_{13}$ . В первые сроки твердения наибольшая прочность свойственна для смеси 80 мас.%  $C_3S$  и 20 мас.%  $C_3A$ , наименьшая – для смеси 80 мас.%  $C_3A$  и 20 мас.%  $C_3S$ , хотя смеси этих минералов дают более высокую прочность, чем  $C_3A$  в 28 суточном возрасте.

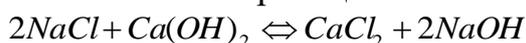
Затворение дистеллерной жидкостью медленно гидратирующегося  $\beta$ - $C_2S$  также ускоряет его гидратацию и твердение.

При введении дистеллерной жидкости в  $C_4AF$  оптимальные результаты получаются в более ранние сроки. В более поздние сроки образцы показывают в ряде случаев даже падение механической прочности.

Далее представлены результаты исследований по гидратации  $C_3S$  и  $C_2S$  в присутствии добавки  $NaCl$  (который является основной составной частью дистеллерной жидкости отхода содового производства). Выбранная концентрация (3%-ный раствор  $NaCl$ ) соответствовала максимальным концентрациям при использовании большого количества твердого отхода в составе портландцемента.

Установлено, что влияние  $NaCl$  на гидратацию  $C_3S$  аналогично влиянию  $CaCl_2$ , однако интенсивность гидратации  $C_3S$  с добавками  $NaCl$  ниже, чем при добавке  $CaCl_2$  той же концентрации.

Введение хлорида натрия изменяет кинетику структурообразования цементного теста: удлиняется индукционный период и тормозится нарастание пластической прочности  $3CaO \cdot Al_2O_3$ . Однако в цементном тесте дозировка хлорида натрия до 10% от массы цемента заметно не снижает конечной прочности, поскольку совместная кристаллизация гидрохлоралюмината кальция с гидросиликатами кальция не вызывает разрушения структуры твердения гидросиликатов кальция. В отдельных случаях (например, при добавке 5%  $NaCl$ ) в ранние сроки наблюдается даже ускорение твердения (интенсивный рост пластической прочности в период 6-12 ч и одновременное быстрое снижение концентрации кальция в жидкой фазе), обусловленное присутствием хлорида кальция, образовавшегося в результате обменной реакции.



Представляло большой интерес изучение влияния дистеллерной жидкости на свойства цементов различного минералогического состава. Были испытаны Ангренский, Ахангаранский и Бекабадские портландцементы.

Результаты исследований показали, что повышение содержания в клинкере трехкальциевого силиката и алюминатов кальция увеличивает положительный эффект ускорения твердения бетона, вызываемый добавками-ускорителями, и, наоборот, уменьшение содержания этих минералов за счет увеличения  $C_2S$  и  $C_4AF$  вызывает снижение эффекта ускорения твердения бетона.

Из числа изученных добавок более эффективным является хлорид кальция. Хлорид натрия менее эффективен, а иногда почти не ускоряет твердение бетонов на ангренском цементе с высоким содержанием  $C_3A$ .

Исследования кинетики гидратации портландцемента в присутствии растворимых солей кальция и натрия показали, что скорость гидратации зависит не от абсолютного количества добавки, а от концентрации её в жидкой фазе. Обычно, при использовании химических добавок-ускорителей твердения указывается их расход в процентах от массы цемента. При

изготовлении бетона может изменяться водоцементное отношение, хотя расход цемента на 1 м<sup>3</sup> бетона остается постоянным. В этом случае изменяется концентрация добавки в жидкой фазе, что, в свою очередь, может изменить её эффективность в начальные сроки твердения (таблицы 1, 2).

Таблица 1

Влияние добавки дистеллерной жидкости (1,8% от массы цемента) на прочность бетона при различном водоцементном отношении

Вид бетона	В/Ц	Прочность при сжатии бетона, через, сут			
		1		2	
		МПа	%	МПа	%
Без добавки	0,4	6,0	100	15,7	100
С добавкой		11,2	186	21,2	135
Без добавки	0,5	3,5	100	9,4	100
С добавкой		5,9	170	12,0	128

Таблица 2

Влияние добавки дистеллерной жидкости (концентрация добавки в воде затворения – 45 г/л) на прочность бетона при различном водоцементном отношении

Вид бетона	В/Ц	Прочность при сжатии бетона, через, сут			
		1		2	
		МПа	%	МПа	%
Без добавки	0,4	5,0	100	15,7	100
С добавкой		11,2	186	21,2	135
Без добавки	0,5	3,5	100	9,4	100
С добавкой		6,6	188	12,5	133

Данные таблицы 1 показывают, что при постоянной величине добавки с увеличением водоцементного отношения эффективность действия добавки в первые сутки твердения снижается. При одинаковой концентрации добавки в воде затворения (таблица 2) увеличение водоцементного отношения не сказывается на эффективности её действия.

Таким образом, проведенные исследования ещё раз подтверждают вывод о том, что при действии добавок на скорость гидратации портландцемента в начальные сроки твердения определяющим является не абсолютное количество добавок солей – ускорителей твердения, а их концентрация в жидкой фазе.

По количеству химически связанной воды определяли скорость гидратации ахангаранского портландцемента в присутствии интенсификаторов твердения – хлористого кальция и натрия.

Гипсосодержащий цемент отличается от безгипсового большим количеством связанной воды и повышенной скоростью гидратации.

Добавка хлористого кальция заметно увеличивает скорость гидратации гипсосодержащего цемента, а хлорид натрия не оказывает на нее

существенного влияния, так как почти не влияет на скорость коагуляции коллоидного раствора, образующегося при смешивании цемента с водой. Добавки с катионами  $\text{Ca}^{2+}$ , или образующие их при взаимодействии с оксидом кальция, или вызывающие повышение их концентрации в растворе, ускоряют коагуляцию. Положительный тепловой эффект коагуляции ускоряет гидратацию цемента.

В результате взаимодействия частиц цементной дисперсии с добавкой, содержащей  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ , к моменту возникновения конденсационной структуры на поверхности цементного зерна возникают блокирующие пленки при участии электролита. Это подтверждается и замедленным схватыванием при нормальных температурах. Так, для цемента с 2%  $\text{CaCl}_2$  при нормальных температурах начало и конец схватывания, соответственно, на 2 ч 30 мин и 3 ч 45 мин меньше, чем для чистого цемента. Следовательно, варьируя количество добавки  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  можно регулировать сроки схватывания цемента. Блокирующие пленки на поверхности цементного зерна являются причиной повышенной влагоемкости и подвижности масс и объясняют пластифицирующий эффект.

Установлено, что добавка состоящая из  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ , оказывает комплексное последовательное воздействие на гидратацию цемента и его минералов. Гидратационная способность цемента и его основных минералов  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  повышается за счет содержания ( $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ ).

Электролиты ( $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ ) проявляют себя как комплексная комбинированная добавка, которая образует с алюминатсодержащими фазами цемента гидрохлоралюминаты кальция  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (гексагональные кристаллы с  $N_g=1,549$  и  $N_p=1,534$ ;  $d_M=7,96 \cdot 10^{-10}$ ), способствуют увеличению концентрации  $\text{CaO}$  и уменьшению  $\text{SiO}_2$  в жидкой фазе. Это приводит к увеличению количества мелкокристаллических низкоосновных модифицированных гидросиликатов кальция в твердой фазе, что придаёт бетону повышенную морозостойкость. Этому же способствуют и твердые карбонатные отходы содового производства, действие которых сводится к тому, что в силу своей дисперсности, они образуют, очевидно, с силикатной фазой цемента гелеобразные гидрокарбосиликаты кальция, которые кольматируют поры и уплотняют бетон.

**В четвертой главе** изложены результаты получения высокопрочных многокомпонентных портландцементов, модифицированных твердыми отходами содового производства, и влияние различных условий их твердения на прочность и морозостойкость.

Строительство ощущает большой недостаток в цементах, быстро твердеющих в начальные сроки твердения (1, 3 и 7 суток), цементах высоких марок с улучшенными строительно-техническими свойствами.

Поэтому большой интерес представляет изучение влияния твердых отходов производства соды (ТОС) в качестве добавок, ускоряющих процесс твердения и улучшающих другие свойства портландцемента.

Для выяснения того, как влияет совместный комплексный твердый отход, состоящий из молотого отсева карбонатного сырья, карбонатно-

магниевого отхода после промывки руды и отхода гашения извести, или ТОС, добавленный к портландцементу, на процесс твердения пластичных образцов размером 4x4x4 см с нормальным вольским песком, были выполнены сравнительные испытания образцов, изготовленных на портландцементе завода Ахангаран и на смешанном цементе, состоящем из 75% того же портландцемента и 25% ТОС той же степени дисперсности, какую имел исходный портландцемент.

Динамика роста прочности показывает, что в первые сроки смешанный цемент имеет более низкие показатели прочности на сжатие, чем бездобавочный портландцемент, но к 2 мес. прочность обоих цементов становится одинаковой.

Далее необходимо было выяснить, как влияет на прочность образцов изменение гранулометрического состава смеси цемента и песка. Для этой цели были проведены испытания портландцемента с нормальным вольским песком в отношении 1:3 и смеси, состоящей из 1 части портландцемента, 0,25 молотого ТОС и 2,75 нормального вольского песка. Хранение — водное.

Динамика роста прочности показывает, что замена части нормального вольского песка молотым ТОС значительно повышает прочность пластичных образцов при одном и том же водоцементном отношении, что объясняется улучшением гранулометрического состава образцов.

Для изучения стойкости в агрессивных растворах был взят портландцемент ахангаранского цементного завода, а также смешанные цементы, изготовленные из указанного портландцемента с добавкой ТОС. Добавки предварительно измельчались до тонкости помола портландцемента, а затем смешивались в той же лабораторной шаровой мельнице с небольшим количеством крупных шаров в течение получаса.

Результаты испытаний влияния агрессивных растворов на прочность образцов из смешанных цементов на изгиб показали, что образцы, изготовленные с добавкой 25% ТОС, имея более низкую прочность в первые сроки твердения, к 1 году приближаются по прочности к портландцементу без добавок. Даже образцы с 50% таких добавок имеют тенденцию догнать в длительные сроки прочность портландцемента.

В 3%-ном растворе сернокислого натрия портландцемент с добавкой 25% ТОС ведет себя также как и портландцемент без добавки.

При исследовании добавки твердых отходов производства кальцинированной соды в качестве интенсификатора твердения производили совместный помол его с клинкером и гипсом.

При этом твердые отходы вводили в количестве 1, 3, 5, 7% и совместный помол производился до практически одинаковых значений удельной поверхности 3000 см<sup>2</sup>/г при остатке на сите 008 – 10,2%. Состав цемента с добавками ТОС приведен в таблице 3.

При исследовании процесса гидратации цементов, полученных путем введения твердых отходов в качестве интенсификатора твердения, а также в качестве микронаполнителя, определяли содержание гидроксида кальция в продуктах гидратации.

Таблица 3

Состав смешанных цементов с добавкой ТОС в качестве интенсификатора  
твердения

№ цемента	Клинкерная часть, мас.%	Гипс, мас.%	Твердый отход, мас.%
1	97	3	-
2	94	5	1
3	94	3	3
4	92	3	5
5	89	4	7

В таблице 4 приведено содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в образцах цементного камня (1:0) с интенсификатором, твердевших в течение 1, 7 и 28 сут при 20°C.

Таблица 4

Содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в образцах цементного камня с добавкой твердого отхода производства кальцинированной соды в качестве интенсификатора

№ образцов цемента	Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , %, после гидратации, через, сут		
	1	7	28
1	4,24	5,38	7,20 (0)
2	5,36	7,12	8,32 (+15,6)
3	5,05	8,62	10,15 (+41,0)
4	5,51	7,86	9,04 (+25,6)
5	4,95	7,45	8,72 (+21,1)

Примечание: в скобках указан прирост содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в образцах 28 суточного твердения по сравнению с образцами без добавки ТОС.

Из приведенных данных следует, что при введении 1, 3, 5 и 7% добавки твердого отхода производства кальцинированной соды в качестве интенсификатора процесса твердения ускоряется гидратация цемента (алитовая часть) в возрасте 28 суток на 15,6-41%, если допустить, что в указанные сроки твердения количество гидроксида кальция, выделившегося в результате процесса гидролиза алита, пропорционально степени его гидратации.

Таблица 5

Зависимость степени ускорения гидратации цемента от количество добавки  
ТОС в качестве интенсификатора твердения

№ образцов цемента	Степень ускорения гидратации цемента, %, через, сут		
	1	7	28
1	0	0	0
2	27,7	33,7	16,7
3	22,8	65,2	45,3
4	36,8	53,8	32,2
5	25,5	48,9	30,2

При определении степени ускорения гидратации в расчет принимали только клинкерную часть цемента. Добавка 1, 3, 5 и 7% ТОС в качестве

интенсификатора в цемент повышает содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в цементном камне по отношению к бездобавочному образцу цементного камня (таблица 5).

Как показывают данные результатов расчета степени ускорения гидратации, при вводе 1, 3, 5 и 7% ТОС в качестве интенсификатора процесс твердения цемента во все сроки ускоряется. Высокую степень ускорения гидратации через 28 суток дают образцы цементного камня с добавкой 3-5% ТОС – 32,2 – 45,3%.

Полученные данные свидетельствуют об интенсификации процесса гидролиза и гидратации портландцемента при введении ТОС.

Установлено, что с повышением дисперсности отходов увеличивается интенсивность характеристических линий, соответствующих дигидрату хлорида кальция ( $d/n = 0,284; 0,211$  нм) и моногидрату хлорида кальция ( $d/n = 0,252$  нм), появляется небольшое по интенсивности характеристическое отражение хлорида натрия ( $d/n = 0,199$  нм). Это говорит о том, что в самой мелкой фракции отходов содержится максимальное количество хлоридов.

Таким образом, можно заключить, что добавку ТОС в количестве 1-7% можно использовать в качестве интенсификатора твердения, повышающего гидратационную активность цемента. В таблице 6 приведены свойства цементов с использованием ТОС в качестве интенсификатора твердения.

Таблица 6

Физико-механические свойства цементов с использованием ТОС в качестве интенсификатора твердения

№ партии	Добавка интенсификатора, мас. %	Сроки схватывания, ч-мин		Нормальная густота, %	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, сут				Прирост 28-суточных прочностей образцов по отношению к бездобавочному цементу, %
		начало	конец		1	3	7	28	
1	-	1-46	3-21	30,0	18,6	-	-	43	0
2	1	2-11	3-25	30,3	21	22	28	47	+9,3
3	3	2-10	3-19	30,8	21	25	35	60	+39,5
4	5	2-12	3-20	31,0	25	28	36	59	+37,2
5	7	2-13	3-22	31,1	24	27	38	57	+32,5

Из приведенных данных следует, что цемент с добавкой 1, 3, 5 и 7% ТОС в качестве интенсификатора твердения имеет во все сроки твердения высокую прочность по отношению к бездобавочному (контрольному), особенно с вводом 3-5% отхода. Последние имеют прирост прочности 37,2 – 39,5% против контрольного.

Таким образом, добавка ТОС производства кальцинированной соды в качестве интенсификатора твердения (1-7%) повышает активность цемента Ахангаранского цементного завода.

**В пятой главе** приводятся результаты полупромышленных испытаний многокомпонентных цементов, содержащих твердый отход ТОС.

Для сравнительного исследования свойств такого многокомпонентного портландцемента был взят кварцевый песок, так как он состоит из 99% кварца и в нем практически отсутствуют примеси, которые могли бы оказать отрицательное влияние на процесс твердения.

При исследовании ТОС в качестве составляющей многокомпонентных цементов, его вводили в цемент, полученный на основе клинкера Ахангаранского цементного завода. Для сравнения готовили многокомпонентные цементы с молотым кварцевым песком. Для этого цемент смешивали с соответствующим количеством молотого кварцевого песка в рабочих камерах лабораторной шаровой мельницы МБЛ в течение 30 мин. (таблица 7).

Таблица 7

Состав многокомпонентных цементов

№ партии	Состав многокомпонентных цементов, мас. %		
	портландцемент	микронаполнитель	
		ТОС	молотый кварцевый стандартный песок
6	100	-	-
7	90	10	-
8	80	20	-
9	70	30	-
10	90	-	10
11	80	-	20
12	70	-	30

Определение содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в образцах многокомпонентного цементного камня (1:0) с микронаполнителями, твердевших в течение 1, 7 и 28 суток при  $20^\circ\text{C}$ , показало, что при вводе в качестве составляющей многокомпонентного цемента 10% ТОС процесс гидратации цемента (алитовая часть) через 28 сут твердения ускоряется на 4,7%.

При вводе 10% ТОС производства кальцинированной соды в качестве составляющей многокомпонентного цемента повышается содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  цементного камня по отношению к бездобавочному образцу цементного камня. При этом степень ускорения гидратации указанного цементного камня составляет 16,4%.

Результаты исследований и анализ известных литературных данных по указанным соединениям позволили установить, что при всем их многообразии в процессах формирования прочностной структуры цементного камня так или иначе принимают участие кристаллы и кристаллические сростки практически двух структурных типов: гексагональные (их подавляющее большинство) и кубические, о чем свидетельствуют и результаты настоящих исследований.

В таблице 8 приведены свойства многокомпонентных цементов с использованием ТОС и молотого кварцевого песка в качестве микронаполнителя.

Таблица 8

Физико-механические свойства многокомпонентных цементов с добавками ТОС и молотого кварцевого песка в качестве микронаполнителя

№ партии	Добавка микронаполнителя, мас. %	Сроки схватывания, ч-мин		Нормальная густота, %	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, сут				Прирост 28-суточных прочностей образцов по отношению к бездобавочному цементу, %
		начало	конец		1	3	7	28	
6	-	1-46	3-21	30,0	19	22	28	47	0
7	10	2-14	3-24	31,3	20	24	31	51	+10,9
8	20	1-53	3-18	36,0	18	20	25	41	-12,8
9	30	1-54	3-12	39,8	16	18	22	33	-20,9
10	10	1-59	3-13	30,8	17	20	24	41	-12,8
11	20	1-55	3-10	31,8	15	17	23	36	-23,4
12	30	1-52	3-05	35,4	13	15	21	30	-36,2

Из приведенных данных следует, что многокомпонентные цементы с введением ТОС производства кальцинированной соды в количестве 10-20% имеют лучшие значения прочности по сравнению с цементными, содержащими микронаполнитель из молотого кварцевого песка, а 10%-ная добавка ТОС имеет еще и более высокую прочность по отношению к контрольному цементу.

Таким образом, можно заключить, что ТОС, введенный в количестве 10% в состав многокомпонентного цемента в качестве микронаполнителя, положительно влияет на свойства цемента и повышает прочность на 10,9% по отношению к контрольному цементу.

Заключительные исследования проводились на обычном тяжелом бетоне с гранитным заполнителем на образцах-кубах размером 10x10x10 см.

В таблице 9 приведены физико-механические свойства бетона.

Результаты испытаний, приведенные в таблице 9, показали, что при расходе смешанного вяжущего (микронаполнитель ТОС: цемент = 1:4) 300 кг на 1 м<sup>3</sup> получен тяжелый бетон с плотностью 2470 кг/м<sup>3</sup> с пределом прочности при сжатии (28 суток) 19,2 МПа.

Установлено, что использование твердых отходов производства кальцинированной соды в дополнительно размолотом виде в качестве интенсификатора твердения для получения многокомпонентных цементов является эффективным. Ввод этой добавки обуславливает ускорение процессов гидратации и твердения вследствие содержания в них хлорида

кальция, натрия и активного вторичного карбоната кальция, ускоряющих твердение, а также благодаря дисперсному составу этих добавок.

Таблица 9

Физико-механические свойства бетона

№ партии	Добавка ТОС, мас. %	В/Ц отношение	Осадка конуса, см	Плотность бетона, кг/м <sup>3</sup>		Прочность на сжатие, МПа, в возрасте			Изменение прочности 28-суточных образцов (+ повышение, - снижение), %
				свежеформованного	фактическая масса после 28 суток	7 сут	28 сут	3 мес.	
13	0	0,67	1,50	2,50	2,42	16,5	23,3	24,4	0
14	5	0,63	1,72	2,50	2,42	16,8	23,8	24,6	+2,1
15	10	0,60	1,85	2,51	2,41	17,8	24,1	24,8	+3,4
16	20	0,60	1,50	2,47	2,34	15,6	19,2	22,8	-17,6
17	30	0,68	2,20	2,47	2,30	13,7	15,6	17,2	-30,0
18	10	0,60	2,00	2,42	2,18	15,8	22,3	23,1	-4,3
19	20	0,58	1,80	2,45	2,22	14,2	17,8	19,3	-23,6
20	30	0,65	1,85	2,42	2,18	12,8	14,5	15,8	-37,8

Применение этих добавок как интенсификатора твердения и как микронаполнителя для смешанных цементов позволит повысить прочность цемента, выпускаемого цементными заводами Узбекистана и снизить расход клинкерной составляющей в многокомпонентных цементах, а также в бетонах.

На рентгенограмме гидратированного в течение 28 суток цементного камня из портландцемента без добавок основные линии принадлежат портландиту ( $d/n = 0,489; 0,263; 0,1924; 0,1785$  нм), гидросульфоалюминату кальция – эттрингиту ( $d/n = 0,301; 0,276; 0,272; 0,259; 0,217; 0,1753$  нм) и белиту ( $d/n = 0,272; 0,222; 0,1753$  нм).

На рентгенограммах гидратированных образцов цементного камня с добавкой 10, 20 и 30% ТОС как микронаполнителя основные дифракционные линии принадлежат портландиту ( $d/n = 0,488; 0,263; 0,1914; 0,1786$  нм), гидросульфоалюминату кальция – эттрингиту ( $d/n = 0,384; 0,276; 0,259; 0,227$  нм), остаточному содержанию алита ( $d/n = 0,301; 0,276; 0,272; 0,217$  нм), кальциту ( $d/n = 0,302; 0,248; 0,227; 0,208; 0,1917; 0,1869$  нм) и, возможно, белиту ( $d/n = 0,272$  нм).

На рентгенограммах гидратированных образцов цементного камня с добавкой 10, 20 и 30% молотого кварцевого песка как микронаполнителя основные дифракционные линии принадлежат кварцу ( $d/n = 0,422; 0,333; 0,1811; 0,1533$  нм), возможно, остаточному содержанию алита ( $d/n = 0,301; 0,276; 0,273; 0,261; 0,218; 0,1786$  нм), портландиту ( $d/n = 0,487; 0,261; 0,1918; 0,1788$  нм).

Судя по изменению интенсивности соответствующих дифракционных отражений непрогидратированного алита, можно полагать, что в присутствии в качестве микронаполнителя хлорсодержащих отходов производства кальцинированной соды происходит более интенсивная гидратация клинкерной составляющей, чем в присутствии в качестве микронаполнителя молотого кварцевого песка. Это обстоятельство предполагает допустить, что многокомпонентные цементы с применением ТОС являются более эффективными.

В данном случае интенсификацию процесса гидратации клинкерных фаз в присутствии ТОС можно объяснить тем, что с ТОС в состав многокомпонентных цементов вводятся хлориды кальция и натрия, которые, как известно, являются эффективными ускорителями твердения.

Дериватограммы гидратированных в течение 28 суток образцов многокомпонентного цементного камня из портландцемента без добавки, портландцемента с добавкой 10, 20 и 30% ТОС и портландцемента с добавкой 10, 20 и 30% молотого кварцевого песка показали, что кривые нагревания гидратированного в течение 28 суток образца цементного камня с добавкой 10% ТОС характеризуется 3-мя эндотермическими эффектами. Первый низкотемпературный эффект выражен в большом интервале с максимумом 134°C и обусловлен дегидратацией гидросиликатов кальция и гидросульфоалюминатов кальция, при этом потеря массы составляет 12%. Второй эффект наблюдается при 515°C и связан с дегидратацией портландита, при этом потеря массы составляет 10,2%. Третий эндотермический эффект отмечается при 830°C и связан с диссоциацией карбоната кальция.

Величина эндотермического эффекта обусловлена присутствием карбоната кальция, вводимого, в основном, с ТОС. При увеличении количества твердого отхода до 20% появляется новый низкотемпературный эндотермический эффект, выраженный в большом интервале с максимумом 120°C и обусловленный дегидратацией гидросиликатов кальция. При этом потеря массы составляет 10%.

Второй эндотермический эффект при 190°C обусловлен разложением низкоосновной формы гидросульфоалюмината кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Образование низкосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция может быть обусловлено ее стабилизацией за счёт образования твердого раствора с монохлоридной формой гидрохлоралюмината кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Возможно, что на такую особенность образования гидросульфоалюмината кальция влияет наличие в микронаполнителе хлорида кальция и вторичного карбоната кальция, образовавшегося при карбонизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Третий эндотермический эффект при 510°C связан с дегидратацией портландита. При этом потеря массы составляет 4%. Четвертый и пятый эндотермические эффекты наблюдаются при 820 и 870°C и связаны с диссоциацией карбоната кальция. С нашей точки зрения, эти два эндотермических эффекта, по сути дела, являются одним, на который наложен экзотермический эффект при

температуре 855°C, который соответствует образованию  $\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2$  за счет взаимодействия оксида кальция, образующегося при диссоциации карбоната кальция микронаполнителя с хлоридом кальция.

Эти термические эффекты более заметны для цементной системы с микронаполнителем, в отличие от цементной системы с интенсификатором, только потому, что количество вводимого микронаполнителя значительно превышает количество интенсификатора.

Кривые нагревания гидратированного цементного камня с добавкой 30% ТОС идентичны, в основном, описанным выше.

Кривые нагревания гидратированного в течение 28 суток образца цементного камня с добавкой 10% молотого кварцевого песка характеризуются тремя эндотермическими эффектами. Первый низкотемпературный эндотермический эффект с максимумом 125°C обусловлен дегидратацией гидросиликатов кальция и гидросульфоалюминатов кальция, при этом потеря массы составляет 6,8%.

Второй эффект наблюдается при 495°C и связан с дегидратацией портландита, при этом потеря массы составляет 4,8%. Третий эффект отмечается при 780°C и связан с диссоциацией карбоната кальция, при этом потеря массы составляет 1%.

Кривые нагревания гидратированного в течение 28 суток образца цементного камня с добавкой 30% молотого кварцевого песка характеризуются пятью эндотермическими эффектами. Первый эффект с максимумом при 140°C обусловлен дегидратацией гидросиликатов кальция, при этом потеря массы составляет 15,2%. Второй эффект при 520°C связан с дегидратацией портландита, при этом потеря массы составляет 3,2%. Третий эффект при 578°C обусловлен полиморфным превращением кварца в связи с тем, что микронаполнитель в данной системе представлен измельченным кварцевым песком. Четвертый эффект наблюдается при 710°C и обусловлен, возможно, удалением остаточной кристаллизационной воды из гидросиликата кальция. Пятый эффект связан с диссоциацией карбоната кальция, образовавшимся в результате частичной карбонизации.

Кривые нагревания гидратированного в течение 28 суток образца цементного камня с добавкой 30% молотого кварцевого песка идентичны, в основном, описанным выше.

Некоторые отличия в величине соответствующих эффектов обусловлены соотношением между клинкерной частью и микронаполнителем в гидратируемой пробе.

Были сделаны сканирующие электронно-микроскопические снимки сколов цементного камня из портландцемента без добавки, гидратированных в течение 28 суток, портландцемента с добавкой 10, 20 и 30% микронаполнителя – ТОС, а также портландцемента с добавкой 10, 20 и 30% микронаполнителя молотого кварцевого песка.

На сканирующей электронно-микроскопических снимках сколов образцов из портландцемента без добавки, гидратированных в течение 28 сут, хорошо прослеживаются клинкерные зерна и гидросиликатная масса.

Из-под гидросиликатной массы видны шиповидно-игольчатые кристаллы гидросиликатов, возможно, тоберморитового состава.

На снимках гидратированных сколов цементного камня с добавками ТОС хорошо прослеживаются скопления кристаллов гидроксида кальция и кальцита. В гидросиликатной массе четко наблюдаются игольчато-призматические кристаллы этtringита. Гидросиликатные массы армированы призматическими кристаллами этtringита, ориентированных в одном направлении.

Микроскопические исследования гидратированных образцов также подтвердили, что при гидратации силикатных фаз цемента с добавкой ТОС образуются низкоосновные гидросиликаты кальция и тоберморит.

При твердении вяжущего совместно с добавкой ТОС структура цементного камня претерпевает существенные изменения. Основной составляющей структуры являются волокнистые игольчатые гидросиликаты кальция. Остатки не прореагировавших зерен цемента более прочно связаны с основной массой гидратов, так как слой этtringита вокруг цементных частиц практически отсутствует. Кристаллы этtringита более крупные и располагаются преимущественно в поровом пространстве.

Таким образом было подтверждено, что добавка 10% ТОС при твердении многокомпонентного цемента обуславливает ускорение гидратации алюминатсодержащих фаз цемента и ряда комплексных соединений на их основе – гидрокарбоалюминатов и гидрохлоралюминатов кальция.

Являясь продуктами гидратации (гидролиза) алюминатных и алюмоферритных минералов клинкера, кристаллы и сростки составляют обычно до 25% массы цементного камня, и на определенных стадиях гидратации, особенно в ранние сроки, определяют основные технологические свойства цементного раствора и формирующегося на его основе цементного камня.

При 10%-ной добавке ТОС прочность твердеющего 28-суточного цементного камня растет за счет новообразований (гидрооксихлорида кальция и др.), а при добавке 20 и 30% ТОС дает снижение прочности, что обусловлено, по всей вероятности, существенным снижением клинкерной составляющей в многокомпонентной системе с высоким вводом тонкомолотых добавок.

На снимках гидратированных сколов цементного камня с молотым кварцевым песком 28-суточного твердения хорошо прослеживаются зерна песка и гидросиликатная масса, в которой различаются зернышки трехкальциевого силиката. Также прослеживается контакт зерен молотого кварцевого песка с гидросиликатной массой. Последняя неоднородная, отмечаются кристаллические зернышки, возможно, представленные кальцитом и тонкими зернами кварца.

В гидросиликатной массе цементного камня с добавкой 10% молотого кварцевого песка хорошо выделяются кристаллы гидросиликата кальция тоберморитового состава надутой формы, а в гидросиликатной массе цементного камня с добавкой 20 и 30% молотого кварцевого песка

прослеживается тоберморит в виде спутанно-волокнутой структуры, а в нижней части рисунков видны кристаллы этtringита. Последний в структуре цементного камня создает также участки этtringитовой и вторичной гидросиликатной структур, тем самым оказывающих друг на друга механическое давление и снижающих их прочность.

Результаты исследований и анализ известных литературных данных по указанным соединениям позволили установить, что при всем их многообразии в процессах формирования прочностной структуры цементного камня так или иначе принимают участие кристаллы и кристаллические сростки практически двух структурных типов гексагональные (их подавляющее большинство) и кубические, о чем свидетельствуют и результаты настоящих исследований.

Результаты сканирующей электронной микроскопии гидратированных образцов цементного камня хорошо увязываются с результатами рентгенографического и дифференциально-термического анализов.

Опытно-промышленные испытания проведены на АО «Ангренский цементный комбинат» и на ООО «Бетон инвест» в г. Алмалыке, где получен 100 т цемента с добавкой ГОС марки 500. Определение физико-механических свойств проводилось в лаборатории этих предприятий. Установлено, что полученные цементы проявляют высокую прочность как при изгибе, так и при сжатии, её показатели к 28 сут на одну марку выше, чем у обычного портландцемента марки 400.

Показано, что себестоимость нового карбонатного портландцемента ниже чем у бездобавочного портландцемента. Ожидаемый экономический эффект при объеме 1 млн.т/год карбонатного портландцемента (по ценам 2011 г) составит более 33 млрд. сум в год.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате исследования влияния дистеллерной жидкости на отдельные клинкерные минералы и портландцементы разного минералогического состава показано, что добавка 1, 2, 3 и 5% дистеллерной жидкости к  $C_3S$ ,  $C_2S$  и  $C_3A$  вызывает замедление схватывания. Добавка 1% дистеллерной жидкости к  $C_4AF$  ускоряет схватывание, а добавка 3 и 5% почти не влияют на сроки схватывания. Добавка дистеллерной жидкости к  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  и  $C_4AF$  ускоряет твердение этих соединений, причем, для каждого соединения наблюдаются различные оптимальные дозировки дистеллерной жидкости. Выявлена оптимальная концентрация дистеллерной жидкости (в пределах 40-60 г/л), при которой  $CaO$  имеет наивысшую растворимость - 2,5 г/л.

С повышением содержания в клинкере  $C_3S$  и  $C_3A$  увеличивается положительный эффект ускорения твердения цементного камня и бетона, вызываемый добавками ускорителями, и наоборот, уменьшение содержания этих минералов за счет увеличения  $C_2S$  и  $C_4AF$  вызывает снижение эффекта ускорения цементного камня и бетона. Скорость гидратации

портландцемента зависит не от абсолютного количества добавки, а от концентрации ее в жидкой фазе.

2. Проведено широкое исследование портландцементов, содержащих в качестве тонкомолотой минеральной добавки твердые отходы содового производства (содержащих вторичный карбонат кальция, карбонатно-магниевого отходы после промывки руды, содержащей NaCl, а также известняковую мелочь, оставшийся после грохочения известняковой руды). Указанные добавки в количестве 1-30% в качестве интенсификатора гидратации и твердения портландцемента ускоряют процесс гидратации алитовой составляющей к 28-суточному сроку на 17-45%.

3. Изучено влияние количественного соотношения портландцемента и тонко измельченного наполнителя в составе многокомпонентного цемента на процесс гидратации и твердения, что позволяет снизить расход цемента на 10-30% без ущерба его прочности.

4. Портландцементы, содержащие твердые отходы содового производства, лучше твердеют в нормальных условиях и при тепловлажной обработке; цементные растворы (и бетоны), твердеющие 28 суток в нормальных условиях, в естественных условиях продолжают твердеть со скоростью нормального твердения и имеют достаточно высокую прочность.

5. Установлено, что тонкодисперсные твердые отходы способны играть роль активного микронаполнителя цемента, что позволяет снижать его расход. Зона контакта «цементный камень – наполнитель» в присутствии дисперсного твердого отхода имеет более высокие значения микротвердости, вследствие адсорбции портландита твердыми отходами, взаимодействия твердого отхода с карбонатами кальция и хлористым кальцием алюминатов и алюмоферритов кальция.

6. Установлена возможность применения тонкомолотых твердых отходов в качестве наполнителей цементных композиций за счет их собственной химической активности. Присутствие дисперсных твердых отходов в большей степени, чем кварцевые наполнители, уменьшают величину контракции и интенсивность развития деформационных явлений цементной композиции.

7. Показано, что твердые отходы, содержащие хлористые соединения, в качестве добавки в портландцемент, помимо положительного влияния на структурообразование алюмосодержащих минералов клинкера, благоприятно воздействуют на структурообразование гидросиликатов кальция, способствуя образованию более стабильных фаз.

8. Методами РФА, ДТА и сканирующей электронной микроскопии определена кинетика и последовательность фазообразования при гидратации портландцементов в присутствии твердых отходов в качестве тонкомолотой добавки. Установлено, что количество этtringита в начальные сроки твердения невелико, однако к 28 суткам гидратации увеличивается по сравнению с бездобавочным цементом. В цементном камне уменьшается содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , что обусловлено его поглощением алюминатами

кальция. При этом формируются низкоосновные гидросиликаты кальция, придающие цементному камню повышенную прочность.

9. Портландцементы, содержащие твердые отходы содового производства, являются морозо- и солестойкими, их прочность возрастает при увеличении длительности хранения образцов в воде, выщелачивание СаО из состава цементного камня снижается с увеличением доли твердых отходов в составе портландцемента.

10. В условиях сильноагрессивного влияния сульфатной коррозии происходит упрочнение портландцемента с добавкой твердых отходов при увеличении длительности воздействия агрессивной среды, коэффициент коррозионной стойкости цементных образцов повышается от 0,88 – 1,25.

11. Практическое применение результатов исследования реализовано при разработке многокомпонентного цемента на Ангренском цементном комбинате (полученный в количестве 100 т цемент отвечает требованиям марки М-500) и использовании составов многокомпонентных цементных композиций с добавкой 20% ТОС при производстве следующих изделий на ООО «Бетон инвест» в городе Алмалык Ташкентской области: плита ограждения ПО, лоток кюветный ЛК и фундаментные блоки ФБС 24.4.6, отвечающие требованиям марки М-300.

Реальная экономия при выпуске 100 т цемента составила 4422469,8 сум. Ожидаемый экономический эффект при производстве многокомпонентного цемента на новом строящемся Каракалпакском цементном заводе в количестве 1 млн. т составит более 33 млрд. сум в год.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ОТРАЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Ёкубов У.А., Атакузиев Т.А., Мансурходжаев Н.А. Исследование процесса гидратации модифицированных портландцементов рентгенографическими и дериватографическими методами // Инновация – 2009 / Сборник научных статей международной конференции. –Ташкент, 2009. -С.76-78

2. Ёкубов У.А., Атакузиев Т.А., Талипов Н.Х. Отход содового производства – интенсификатор твердения и составляющая многокомпонентных цементов // Технологии переработки местного сырья и продуктов / Сборник трудов республиканской научно-технической конференции ТашХТИ. -Ташкент, 2009. -С.186-187

3. Ёкубов У.А., Атакузиев Т.А. Влияние повышенного количества хлорсодержащего шлама как микронаполнителя на процессы твердения и свойства портландцементного бетона // Кимёнинг долзарб муаммолари / Материалы республиканской научно-практической конференции СамГУ, - Самарканд, 2009. -С.17-18

4. Ёкубов У.А., Атакузиев Т.А. Жаростойкие цементы и бетоны // Системы безопасности / Материалы международной восемнадцатой научно-технической конференции, Академия ГПС МЧС России. -Москва, 2009. - С.145-147

5. Ёкубов У.А., Атакузиев Т.А., Талипов Н.Х. Высокопрочные портландцементы, модифицированные отходами химической промышленности // Композиционные материалы. –Ташкент, 2009.-№2. -С.49-53.

6. Ёкубов У.А., Атакузиев Т.А., Талипов Н.Х. Использование шламового отхода Кунградского содового завода в качестве добавок к цементу // Композиционные материалы. –Ташкент, 2009.-№4. –С.64-68.

7. Ёкубов У.А., Атакузиев Т.А., Талипов Н.Х. Отход содового производства интенсификатор твердения и составляющая многокомпонентных цементов // Химическая технология, контроль и управление. –Ташкент, 2009.-№5. -С.18-23.

8. Ёкубов У.А., Талипов Н.Х. Использование отходов содового производства для улучшения свойств портландцемента // Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение / Материалы республиканской научно-технической конференции, ГУП «Фан ва тараққийёт» ТашГТУ. -Ташкент, 2010. -С.32-35.

9. Ёкубов У.А., Атакузиев Т.А., Сиддиков И. Высокопрочные портландцементы в присутствии дистеллерной жидкости и фосфогипса // Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук / Республиканский межвузовский сборник ТашХТИ. -Ташкент, 2010. -С.28-30.

10. Ёкубов У.А., Атакузиев Т.А., Талипов Н.Х. Влияние дистеллерной жидкости на физико-механические свойства клинкерных минералов // Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития / Материалы международной научно-технической конференции Навоийский ГГИ. -Навои, 2010. -С.352-354.

11. Ёкубов У.А., Атакузиев Т.А., Талипов Н.Х. Влияние повышенного количество хлорсодержащего шлама как микронаполнителя на процессы твердения и свойства портландцемента // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2010.-№2. -С.18-21

12. Ёкубов У.А., Мухаммедов К., Атакузиев Т.А. Влияние дистеллерной жидкости на начальную гидратацию портландцемента // Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой и пищевой промышленности / Сборник трудов республиканской научно-технической конференции. -Тошкент-Кунград, 2010. –С.56-57.

13. Ёкубов У.А., Мухаммедов К., Атакузиев Т.А. Отходы содового производства, интенсифицирующие твердение цементов // Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой и пищевой промышленности / Сборник трудов республиканской научно-технической конференции. -Тошкент-Кунград, 2010. –С.58-59.

14. Ёкубов У.А. Влияние дистеллерной жидкости на сроки схватывания клинкерных минералов // Гармонично развитое поколение движущая сила науки / Сборник трудов научно-технической конференции молодых ученых. -Ташкент, 2010. -С.42-43.

15. Ёкубов У.А. Цементы и бетоны с хлорсодержащим шламом и их свойства // Гармонично развитое поколение движущая сила науки / Сборник трудов научно-технической конференции молодых ученых. –Ташкент, 2010. –С.44-45.

16. Ёкубов У.А., Атакузиев Т.А., Мансурходжаев Н.А., Санаев Г.М. Влияние гранулометрического состава на прочность образцов из портландцемента с добавками твердых отходов содового производства (ТОС) // Актуальные проблемы развития химической науки, технологии и образования в республике Каракалпакстан / Сборник материалов республиканской конференции. –Нукус, 2011. –С.87-88.

17. Ёкубов У.А. Влияние агрессивных сред на прочность образцов из портландцемента с добавками твердых отходов содового производства // Актуальные проблемы развития химической науки, технологии и образования в республике Каракалпакстан / Сборник материалов республиканской конференции. –Нукус, 2011. –С.88-89.

18. Ёкубов У.А. Прочность многокомпонентных цементов с добавками отходов соды Кунградского содового завода // Актуальные проблемы развития химической науки, технологии и образования в республике Каракалпакстан / Сборник материалов республиканской конференции. – Нукус, 2011. –С.89-90.

19. Ёкубов У.А., Атакузиев Т.А., Талипов Н.Х., Толибжонов И.Р. Влияния хлорида натрия на кинетику изменения состава жидкой фазы и кристаллизацию новообразований при гидратации цемента // Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья / Материалы международной научно-технической конференции. –Ташкент, - 2011. –С.92-94.

20. Ёкубов У.А. Влияния хлористого кальция и хлористого натрия, в соотношении, близком к содержанию их в дистеллерной жидкости на свойства клинкерных минералов // Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья / Материалы международной научно-технической конференции. –Ташкент. 2011. -С.161-162.

21. Ёкубов У.А., Атакузиев Т.А., Толибжонов И.Р., Санаев Г.М. Отходы Кунградского содового завода в качестве добавок для изготовления карбонатных портландцементов и бетонов // Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук / Республиканский межвузовский сборник. –Ташкент, 2011. -С.72-74.

22. Ёкубов У.А., Атакузиев Т.А. Об использовании твердых отходов содового производства в качестве добавок к портландцементу в присутствии дистеллерной жидкости // Композиционные материалы. –Ташкент, 2011.-№1. –С.56-61.

23. Атакузиев Т.А., Ёкубов У.А. Влияние дистеллерной жидкости на скорость твердения портландцемента в смеси с глиежом // Доклады академии наук Республики Узбекистан. –Ташкент, 2011.-№2. С-56-58.

## РЕЗЮМЕ

диссертации Ёкубова Улугбека Адхамовича на тему:

«Применение твердых отходов содового завода в качестве активной минеральной добавки при производстве портландцемента» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

**Ключевые слова:** твердые отходы содового производства, шлам очистки рассола, гашеная известь, известь, известняк, гипс, портландцемент, бетон, хлорид кальция, хлорид натрия, гидросульфоалюминат, гидрохлоралюминат, гидрооксихлорид.

**Объекты исследования:** твердые отходы содового производства, шлам очистки рассола, гашеная известь, известь, известняк, гипс, портландцемент, бетон, хлорид кальция, хлорид натрия.

**Цель работы:** Разработка химико-технологических основ получения и изучения строительно-эксплуатационных свойств многокомпонентного портландцемента с использованием твердых отходов содового производства в качестве карбонатсодержащего наполнителя и интенсификаторов твердения.

**Методы исследований:** химический, рентгенографический, дифференциально-термический, электронно-микроскопический. Методы физико-механических испытаний цементов, растворов и бетонов в соответствии с действующими стандартами.

**Полученные результаты и их новизна:** Получены высокопрочные и солестойкие цементы, растворы и бетоны на основе твердых отходов Кунградского содового завода улучшающих их свойства и снижающих себестоимость.

Установлено, что применение добавки твердого отхода производства соды в количестве 1-30% в качестве интенсификатора гидратации и твердения портландцемента ускоряет процесс гидратации алитовой составляющей к 28-суточному сроку соответственно на 17-45%. Отмечено, что портландцементы, содержащие эти отходы, лучше твердеют в нормальных условиях и при тепловлажной обработке; цементные растворы (и бетоны), также в этих условиях продолжают твердеть со скоростью нормального твердения и имеют достаточно высокую прочность. Также установлено, что тонко измельченные дисперсные твердые отходы способны играть роль активного микронаполнителя цемента, что позволяет снижать его расход. Зона контакта «цементный камень – наполнитель» имеет более высокие значения микротвердости вследствие адсорбции портландита твердыми отходами, наличием стабильных гексагональных соединений гидроалюминатов, гидроферритов, гидрокарбоалюминатов и гидрохлоралюминатов кальция.

**Практическая значимость:** Впервые в Узбекистане установлена возможность в больших объемах утилизации твердых и жидких отходов содового производства путем их введения в портландцемент в качестве

тонкомолотого минерального наполнителя и интенсификатора твердения с получением эффективных, цементов, превосходящих по строительно-эксплуатационным показателям как традиционный, так и сульфатостойкий портландцемент.

**Степень внедрения и экономическая эффективность:** Предложенные технологии апробированы в промышленном масштабе при разработке многокомпонентного цемента на Ангренском цементном комбинате. Получен цемент, отвечающий требованиям марки М-500. Выработанные партии цемента использованы на ООО «Бетон инвест» в городе Алмалык Ташкентской области. Выпущены изделия: плита ограждения ПО, лоток кюветный ЛК и фундаментные блоки ФБС 24.4.6, отвечающие требованиям марки М-300. Экономия цемента составляет до 20% при достаточно хорошем качестве бетонной смеси и железобетонных конструкций. Общий объем изготовленного цемента 100 т. Экономический эффект при производстве опытно-промышленной партии портландцемента М500 Д20 с твердыми отходами составляет 4422469,8 суммов. Ожидаемый экономический эффект при объеме 1 млн.т/год многокомпонентного цемента составит более 33 млрд.сум.

**Область применения:** АК «Узкурилишматериаллари».

Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор  
Ёкубов Улуғбек Адхамовичнинг 05.17.11 – Силикат ва қийин эрийдиган  
нометалл материаллар технологияси ихтисослиги бўйича «Сода заводи  
каттиқ чиқиндиларини фаол минерал кўшимча сифатида портландцемент  
ишлаб чиқаришда қўллаш» мавзусидаги диссертациясининг

## РЕЗЮМЕСИ

**Таянч (энг муҳим) сўзлар:** сода заводининг каттиқ чиқиндилари, туз эритилганда ажралиб чиқадиган шлам, сўндирилган оҳак, оҳак, оҳактош, гипс, портландцемент, бетон, кальций хлорид, натрий хлорид, гидросульфалоюминат, гидрохлоралоюминат, гидрооксихлорид.

**Тадқиқот объектлари:** сода заводининг каттиқ чиқиндилари, туз эритилганда ажралиб чиқадиган шлам, сўндирилган оҳак, оҳактош, гипс, портландцемент, бетон, кальций хлорид, натрий хлорид.

**Ишнинг мақсади:** Сода ишлаб чиқариш каттиқ чиқиндиларини карбонат таркибли микродисперс тўлдирувчи ва қотишни интенсификацияловчи сифатида қўллаб кўпкомпонентли портландцемент олишининг кимёвий-технологик асосларини ишлаб чиқиш ва унинг қурилиш-техник ва эксплуатацион хусусиятларини ўрганиш.

**Тадқиқот методлари:** Кимёвий, рентгенографик, дифференциал-термик, электрон микроскопик ва бошқалар. Цемент, қоришма ва бетонларнинг физик-механик синов услублари.

**Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги:** Маҳаллий чиқиндилар (Кўнғирот сода заводининг каттиқ чиқиндилари) асосида юқори мустаҳкамликка эга, музлаш ва шўр тузлар таъсирига чидамли цемент,

коришма ва бетонлар олинди. Бу уларнинг хусусиятларини яхшилади ва таннархини арзонлаштирди.

Калцинирланган сода ишлаб чиқариш чиқиндисини 1-30% миқдорида портландцементнинг гидратация ва қотишни фаоллаштирувчи қўшимча сифатида қўллаш 28 суткалик муддатда алитли ташкил этувчиларни гидратация жараёнини тегишли равишда 17-45% тезлаштирди.

**Амалий аҳамияти:** Биринчи марта Ўзбекистонда ва дунёда сода ишлаб чиқаришда қаттиқ чиқиндиларини портландцементга майдаланган минерал қўшимча ва қотишни интенсификацияловчи сифатида катта миқдорда қўллаш имконияти кўрсатиб берилди.

**Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги:** Таклиф этилган технологиялар Ангрен цемент комбинатида кўпкомпонентли цементларни ишлаб чиқишда саноат миқёсида қўллаб кўрилди. М-500 маркаси талабларига жавоб берувчи цемент олинди. Ишлаб чиқарилган цемент Тошкент вилояти Олмалик шаҳридаги «Бетон инвест» МЧЖ да қўлланилди. М-300 марка талабларига жавоб берувчи куйидаги маҳсулотлар ишлаб чиқарилди: тўсиқ плита ПО, ариқ лотоклар ЛК ва 24.4.6 фундамент блоклари. Натижада 20% гача цементни иқтисод қилиш имконияти яратилди. Тайёрланган цементнинг умумий ҳажми 100 т. Қаттиқ чиқиндили М500 Д20 портландцементни ишлаб чиқаришдаги иқтисодий самара 4422469,8 сўмни ташкил этади. Кўпкомпонентли цементни йилига 1 млн. т миқдорида ишлаб чиқаришда Кутиладиган иқтисодий самара 33 млрд. сўмдан ортиқни ташкил этади.

**Қўлланиш (фойдаланиш) соҳаси:** «Ўзқурилишматериаллари» АК.

## RESUME

The thesis of Yakubov Ulugbek Adkhamovich:

“The application of hard withdrawals of soda plant as the active mineral additive of with the production of Portland cement” down the competition of the scientific degree of Candidate Technical Sciences on specialisate 05.17.11 - the technology of the silicate and refractory nonmetallic materials

**Key words:** the hard withdrawals of soda production, the slime of cleaning brine, slaked lime, lime, limestone, gypsum, Portland cement, concrete, calcium chloride, sodium chloride, hydro-sulfoaluminate, hydro-chloralminat, hydro-oxchloride.

**Subjects of research:** the hard withdrawals of soda production, the slime of cleaning brine, slaked lime, lime, limestone, gypsum, Portland cement, concrete, calcium chloride, sodium chloride.

**Purpose of work:** Development of the chemical-engineering of the bases of obtaining and studying the construction- operational properties of multicomponent Portland cement with the use of hard wastes of soda production as the carbonatecontaining filler and the intensifiers of hardening.

**Methods of research:** chemical, roentgenographic, differential-thermal, electron-microscopic. Methods for physicomachanical testing of cements, solutions and concretes in accordance with in force standards.

**The results obtained and their novelty:** Are obtained high-strength and salt-tolerant cements, solutions and concretes on the basis of the local withdrawals (hard withdrawals of the Kungrad soda plant) of those improving their properties and decreasing prime cost.

It is established that the application of an additive of production waste of the soda ash before quantity 1-30% as the intensifier of hydration and hardening of Portland cement accelerates the process of the hydration of alit component to the 28- daily period respectively as far as 17-45%. Portland cement the containing hard withdrawals of soda production better noted that harden under normal conditions and with the warm moist working; the cement mortar (and concretes), which harden 28 days under normal conditions, before the natural conditions continue to harden with the speed of normal hardening and have sufficiently high strength. It is also established that the finely ground dispersed hard withdrawals are capable of playing the role of the active microfiller of cement, which makes it possible to decrease its expenditure. The contact zone "concrete block - filler" before the presence of dispersed hard withdrawal has the higher values of microhardness, as a result of the adsorption of portlandite by hard withdrawals, interaction of hard withdrawal with carbonates of calcium and chloride calcium of aluminates and alumos-ferrite.

**Practical value:** Is for the first time before Uzbekistan established possibility before the large volumes of the utilization of the hard and liquid waste of soda production by their introduction beside the Portland cement as the finely ground mineral filler and the intensifier of hardening with obtaining of effective, cements, which exceed about the construction- operational indices both traditional, and sulfate resistant Portland cement.

**Degree of embed and economic effectivity:** The technologies proposed are approved on an industrial scale with the development of multicomponent cement at the Angren cement combine. Is obtained the cement, which corresponds down the requirements of stamp M-500. The manufactured parties of cement are used beyond Society with the limited responsibility "Beton invest" in Almalyk city Tashkent region. The articles are released: the plate of enclosure (ΠΟ), chute is tray (ЛК) and fundamental blocks (ФБС) 24.4.6, which correspond down the requirements of stamp M-300. The savings of cement comprises to 20% with the sufficiently good quality of concrete mixture and ferroconcrete constructions. The total volume of the prepared cement 100 T. economic effect with the production of the experimental-industrial party of Portland cement of M500 of Д20 with the hard withdrawals composes 4422469,8 sum. The expected economic effect with the volume 1 mln. t/yr of multicomponent cement will comprise more than 33 billion sum.

**Field of application:** AK "Uzkurilishmateriallari".

**Соискатель:**

**Ёкубов У.А.**